



(2,000円)

特許願

昭和48年 1月29日

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

1. 発明の名称 希土含有多発色性蛍光ガラス

本発明の概要に附随した発明の趣意

2. 発明者 希土含有多発色性蛍光ガラス

山本 和弘

(ほか1名)

3. 特許出願人

三宅幸夫 三宅幸夫 三宅幸夫

三宅幸夫 三宅幸夫 三宅幸夫

4. 代理人

〒103 東京都中央区銀座4丁目14番34号

(3375) 弁護士 黒川 美雄

5. 添付書類の目録

- (1) 明細書 1 通
- (2) 図面 1 通
- (3) 願書 1 通
- (4) 委任状 1 通

明 細 書

1. 発明の名称

希土含有多発色性蛍光ガラス

2. 特許請求の範囲

(1) モル比にて SiO_2 または B_2O_3 の 1 または 2 を 60 ~ 85%、 PbO を 0 ~ 20%、 R_2O (R は Li 、 Na 、 K などのアルカリ金属) を 5 ~ 25%、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 BaO 、 La_2O_3 の 1 または 2 以上を、2 ~ 15% 含むガラス組成に蛍光剤として Eu_2O_3 及び Th_2O_3 を各々、0.05 ~ 1.5% 添加することを特徴とする多発色性蛍光ガラス。

(2) 特許請求範囲第 1 項記載の組成に、さらに Dy_2O_3 を 0.025 ~ 0.25% 添加することを特徴とする多発色性蛍光ガラス。

(3) 特許請求範囲第 1 項及び第 2 項記載の各組成に、さらに CeO_2 を 0.05% ~ 0.5% 添加し、3 個セリウムイオンを混在させることを特徴とする多発色性蛍光ガラス。

3. 発明の詳細な説明

本発明は紫外線照射により発光し、その発光

⑪特開昭 49-99610

⑬公開日 昭49.(1974) 9.20

⑭特願昭 48-11126

⑯出願日 昭48.(1973) / .29

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

⑫日本分類

6816 41

21 A29

7229 4A

130/C1

色は蛍光剤の割合を変えることにより緑色より黄色、橙色を経て赤色に至るまでの任意の色にでき、なおかつ励起する紫外線の波長を変化させることにより、同一ガラスで緑色、黄色及び赤色の三色に変化する蛍光ガラスに関するものである。発光灯、フラスコ管は一般に適当な担体上に、粉末状の蛍光物質を散布したものである。これらは不透明体であり又発光は表面的である。従来、銀、ナリウム及びある種の金属化合物を含有させたもので、発光性を具備したガラスはある。しかしこれらの蛍光ガラスは特殊な用途以外は実用的でない。即ち、一般に発光の色の種類は限られ、しかも発光は弱い。又砂などの微量の不純物の妨害を受け易い、発光は更に弱くなり易い。その上ガラス組成物が不安定であつたり溶解、成形条件が困難であつたりする。しかし本発明の蛍光ガラスは使用する蛍光剤の特性よりして、比較的の不純物の妨害を受け難い、又ガラス組成も安定な範囲にある。しかも発光色は多色かつ鮮明である。本発明の蛍光ガラスは担体上の不透明な表面的な発光に比して、透

AVAILABLE COPY

明なるガラス全体が内部からも発光し、立体感を有するものであるから非常に趣かしく、透徹した美しさを与えるものであり、よつて美術的、工業的製品に応用することができる。

本発明は発光剤としてユーロピウム及びテルビウムを主成分とするものである。一般に何種類かの発光剤が混在する場合は、相互作用により発光強度が減少する場合が多い。しかし本発明のユーロピウム、テルビウムの場合は、内部形成による発光のため混在による発光強度の減少は比較的少なく、当発光ガラスにおいては無視し出来る。

本発光ガラスは、ユーロピウム及びテルビウムを混在させることにより、紫色から赤色迄の任意の中間色を発光し、なかかつ同一のガラスにて励起波長を定めることにより緑色、黄色、赤色の三色に発光することを特徴とする。例えば235mμ附近の紫外線では紫色に、260mμ附近の紫外線では赤色に、そして300~400mμの紫外線では黄色、白色に発光する。希望の発光を得るに必要なガラス組成は、網目形成成分

特開 昭49-99610(2)

としてB₂O₃及びSiO₂があり、両者の混合でも差し支えない。それらがモル比で60~85%、そして修飾成分としてR₂O (RはLi、Na、Kなどのアルカリ金属)は5~25%、又ガラスの化学的な安定性を改質する物質としてAl₂O₃、CaO、MgO、BaO、La₂O₃などが2~15%、かつ発光剤の析出を防ぐため酸化剤として硝石を、発光剤に見合う量即ち多くの場合は1~2%添加する。さらにPbOを0~20%添加しクリスタルガラスとすることも可能である。B₂Oは25%以上ではガラスの化学的耐久性を損いAl₂O₃などは2%以下では効果は無く、15%以上では失光を生じ易い。発光剤のEu₂O₃及びTh₂O₃は各々、0.05~15%とし、第1図の如くそれ以下では発光強度は充分でない、又それ以上添加しても発光強度は大きく増加しない。そしてガラス組成としての溶解量及び価格の面で限定とする。次に本発明の実施例を示すと次の如くである。

実施例 組成	1	2	3	4	5
SiO ₂	65	65	—	65	70
B ₂ O ₃	10	10	75	10	—
Na ₂ O	17	17	17	17	15
Al ₂ O ₃	2	2	2	2	2
CaO	4	4	4	4	2
La ₂ O ₃	1	1	1	0	1
PbO	—	—	—	—	10
Eu ₂ O ₃	0.05	0.25	0.25	0.5	0
Tb ₂ O ₃	0.25	0.25	0.25	0.25	—
黄緑色 黄色 黄色 白色					

300~400mμの紫外線により、例1は黄緑色、例2、例3は黄色、例4は白色を発し、混在比は各々テルビウム1に対しユーロピウムは0.5、1、2である。溶融は硝酸系で1000~1100℃、硫酸系では1300~1400℃で2~6時間で行なわれる。溶融物は成形し洗浄すれば何ら特別の熱処理、表面処理は必要ではない。さらに上記ガラスにジスプロシウムを添加

することにより、一層の輝きを増すと同時に、長く柔らかな発光を特徴とする発光ガラスを得ることができる。ジスプロシウムは485mμ及び582mμに発光スペクトルを有す。そしてテルビウムは490mμ及び545mμ、又ユーロピウムは590mμ及び611mμに発光する。第2図の如くジスプロシウムの添加により、発光スペクトルは可視部全域にわたる、為に輝きを増すと同時に、発光剤として使用せる希土特有の線状発光による単色発光の発光に染染を得ることができる。そしてこの効果はDy₂O₃が0.025~0.25%の範囲で得られる。ジスプロシウムの添加は少ないと効果的でなく、多過ぎると強く黄白色を発し、テルビウム、ユーロピウム本来の発光色を感じさせなくする。このように少量で効果的であり、特に緑色発光に添加し明るい黄緑色とする場合、又赤色発光に添加し暖かい肌色とする場合に顕著な効果を有する。次に本発明による実施例を示す。表記の発光色は300~400mμの紫外線により励起せる場合である。

実施例 組成	1	2
SiO ₂	65	65
B ₂ O ₃	18	10
Na ₂ O	17	17
Al ₂ O ₃	2	2
CaO	4	4
La ₂ O ₃	1	1
Eu ₂ O ₃	0.05	0.25
Tb ₂ O ₃	0.25	0.05
Dy ₂ O ₃	0.1	0.1
明るい黄緑色		暖かい肌色

さらに上記蛍光ガラス成分にセリウムを添加し、還元熔融せるものは一段と強い発光をする。

本発明は還元熔融により得られる3価セリウムイオンが紫外線吸収をし、360 mμ の紫外線に巾広い発光をする。この紫外線をテルビウムイオン及びユーロピウムイオンが良く吸収し、緑色及び青色に発光することを利用せるもので

特開 昭49-99610 (3)
ある。なお本効果はジスプロシウム含有ガラスにも適用しうる。第3例はセリウム添加によるテルビウム含有ガラスの励起スペクトルであつて、テルビウム本来のものに比して300 mμ に大きなスペクトルを有する。本発明はセリウム添加により新たに励起スペクトルが生じることを特徴とし、為此発光強度は強くなる。又還元熔融により2価ユーロピウムイオンが生じ、上記スペクトル以外に420 mμ に青色発光が加わり、より柔味ある蛍光ガラスを得ることも特徴とする。しかしながら2価ユーロピウムイオンによる青色発光が不要な場合は、ユーロピウムを0.5%以上添加すれば消光する。

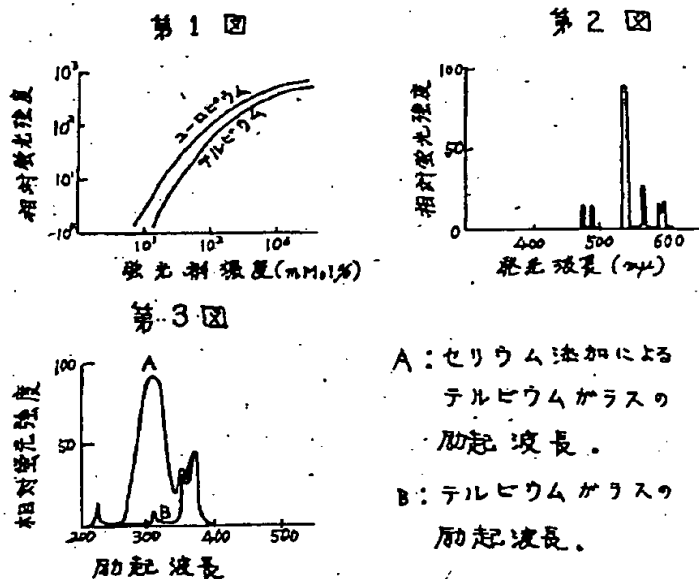
本効果を有するCeO₂は0.05~0.5%の範囲である。0.05%以下では強度は弱く0.5%以上では強度消光をきたし、紫外線発光は急激に減少すると同時に非還元で4価セリウムイオンが増加し、全ての発光を著しく妨害する。

次に本発明による実施例を示す。

実施例 組成	1	2	3	4
SiO ₂	—	—	—	65
B ₂ O ₃	75	75	75	10
Na ₂ O	17	17	17	17
Al ₂ O ₃	2	2	2	2
CaO	4	4	4	4
La ₂ O ₃	1	1	0	1
Dy ₂ O ₃	—	—	—	0.2
Eu ₂ O ₃	0.5	0.5	0.5	0.5
Tb ₂ O ₃	0.5	0.5	0.5	0.5
CeO ₂	0.05	0.25	0.5	0.25

4. 図面の簡単な説明

図面は本発明に係る蛍光ガラスの特性例であつて第1図は紫外線励起による発光強度と発光刺激量の関係を示す曲線図。第2図は各種発光刺激添加ガラスの発光波長を示す曲線図。第3図はセリウム添加ガラスの励起波長を示す曲線図である。



△前記以外の発明者

特開 昭49-99610(4)

兵庫 県 西宮市 加古川 子 丁 6029
住 居 下 町 12 番

BEST AVAILABLE COPY